

MODELIZACIÓN COMPUTACIONAL DE NANOESTRUCTURAS: INTRODUCCIÓN A
LA ESPECTROSCOPIA TEÓRICA

TRABAJO FINAL DE GRADO

DE

ANDRÉS MARÍA BELAZA

PROMOCIÓN 2010-2014

20 DE JUNIO DE 2014

DIRECTOR:

DR. ALBERTO CASTRO

PONENTE:

DR. JOSE LUIS ALONSO

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA TEÓRICA

Índice

1. Introducción	2
2. Objetivos	3
3. Desarrollo teórico	3
3.1. El Hamiltoniano molecular	3
3.2. Método de Hartree-Fock	5
3.3. Teoría del Funcional Densidad	6
3.3.1. Matrices densidad	6
3.3.2. DFT. Densidad Electronica	7
3.3.3. TD-DFT: Dentro del dominio temporal	10
3.4. Teoría de control óptimo cuántico (Quantum Optimal Control Theory)	11
4. Resultados: Ejemplo de Aplicación en una transición de dos niveles.	12
5. Conclusiones	16
6. Bibliografía	17

1. Introducción

«The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these leads to equations much too complicated to be soluble.»

[Las leyes físicas fundamentales que son necesarias para la teoría matemática de gran parte de la física y de la totalidad de la química son pues completamente conocidas, y la dificultad es unicamente que la aplicación exacta de estas leyes lleva a ecuaciones demasiado complicadas como para ser resolubles.] **Paul A.M. Dirac 1929**[3]

El primer uso de la Mecánica Cuántica a un sistema molecular fue durante la década de los 20. De forma paralela al desarrollo de la teoría cuántica, un grupo de físicos y químicos, empezaron a usar esta nueva teoría para tratar de explicar el enlace químico. En 1927 Walter Heitler [4], mediante el uso de la ecuación de Schrödinger, mostró como las funciones de ondas de los electrones se podían unir para crear el enlace covalente. Junto con él, Robert S. Mulliken, desarrolló la teoría de orbitales moleculares [10], donde los electrones de valencia tienen funciones de ondas que se extienden a lo largo de toda la molécula, y John Lennard-Jones propuso una útil aproximación de esos orbitales moleculares como una combinación lineal de los orbitales atómicos [8].

Pero estos primeros cálculos eran imprecisos y muy cualitativos. Estaban basados en la función de ondas multielectrónica, que debía de ser antisimetrizada, y cuyo tamaño impedía resoluciones analíticas o numéricas precisas. Con el desarrollo del calculo computacional en la década de los 40, se empezaron a poder resolver con suficiente precisión orbitales moleculares. Métodos iterativos como el Método de Hartree-Fock, se volvieron mas accesibles y durante el siguiente medio siglo aparecieron numerosos métodos que, desde los principios de la Mecánica Cuántica, permitían calcular las energías o las funciones de onda de los electrones en moléculas.

El primer paso hacia la resolución de la mayoría de estos problemas es desacoplar el movimiento de los núcleos y de los electrones a través de la llamada aproximación de "Born-Oppenheimer". Se basa en la diferencia de masas entre los núcleos y los electrones (tres ordenes de magnitud) para justificar que la nube electrónica se adapta instantáneamente al movimiento de los núcleos y éstos ven solo un potencial promedio de la nube electrónica.

La teoría del Funcional de la Densidad (**DFT**) nació conceptualmente con los trabajos de Llewellyn Thomas y Enrico Fermi a principio de los años 20, al mismo tiempo que la aplicación de la mecánica cuántica a sistemas de átomos, pero no fue hasta los años 60 cuando, con los trabajos de Pierre Hohenberg, Walter Kohn y Lu Sham se estableció el formalismo teórico que permitía su utilización [7, 5]. De hecho, Walter Kohn recibió el premio Nobel de química por su contribución a la teoría en 1998. Este rompe con los métodos basados en Hartree-Fock y derivados al abandonar la función de ondas multielectrónica como objeto fundamental del cálculo, a favor de la densidad electrónica. Posteriormente, la DFT ha sido extendida en varias direcciones, por ejemplo al dominio relativista y a potenciales dependientes del tiempo (en este caso, se conoce como Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo, TDDFT [12]). Desde los años 70, la DFT ha sido muy popular para cálculos en física de estado sólido, pero no se ha considerado lo suficientemente precisa para cálculos moleculares hasta los años 90, cuando se ajustaron en gran medida las aproximaciones necesarias en la teoría.

El trabajo de fin de grado del que se informa en la presente memoria ha consistido, en gran medida, en el estudio de la DFT y su extensión, la TDDFT, tanto desde el punto de vista teórico, como práctico. Este estudio fue apoyado por la asistencia a un curso sobre estados excitados moleculares impartido en el Zaragoza Center for Molecular Modelling (ZCAM): "School on Molecular Excited States" ¹, que forma parte del programa de master *European Master in Theoretical Chemistry and Computational Modelling*. Se ha

¹<http://www.cecarn.org/workshop-1046.html>

estudiado también la teoría de control óptimo cuántico (QOCT), que trata de los métodos de optimización de procesos dinámicos en sistemas cuánticos. El trabajo se ha completado con un proyecto numérico: la elaboración de un programa que implementa la QOCT para sistemas de dos niveles; el funcionamiento de este programa ha sido validado realizando la transición entre dos niveles moleculares, cuyas frecuencias y acoplos hemos calculado gracias a la DFT y la TDDFT.

2. Objetivos

Los objetivos de este trabajo son:

- Aprender como se articula y se usa la **DFT** (Teoría del Funcional de la Densidad);
- Aprender como se articula y se usa su extensión, la **TDDFT** (Teoría del Funcional de la Densidad - Dependiente del Tiempo). En cuanto al uso, hemos aprendido el manejo de un código concreto que implementa estas dos teorías: Octopus [2].
- Además se estudia también la **QOCT** (Quantum Optimal Control Theory) que trata de la optimización de procesos dinámicos, en este caso cuánticos.
- Por último, desarrollar un **proyecto numérico** que demuestra la utilidad de estas herramientas combinadas, implementando la QOCT en un sistema de dos estados calculado por medio de la TDDFT, determinando las condiciones para una óptima transición entre estos dos estados, asistida por un campo externo que depende del tiempo.

3. Desarrollo teórico

3.1. El Hamiltoniano molecular

El problema inicial es la resolución del Hamiltoniano molecular, que tiene la forma:

$$\begin{aligned}
 H_T = & \sum_{\alpha=1}^M \frac{P_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} + \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} \\
 & - \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} + \sum_{\alpha=1}^M v_{ext}^n(\mathbf{R}_{\alpha}) + \sum_{i=1}^N v_{ext}^e(\mathbf{r}_i)
 \end{aligned} \tag{1}$$

Conviene analizar sus componentes:

1. Operadores Energía cinética

a) Energía Cinética Electrónica

$$\mathcal{T}_e = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m_i} = \sum_{i=1}^N \frac{-1}{2m_i} \nabla_i^2 \tag{2}$$

b) Energía Cinética Nuclear

$$\mathcal{T}_n = \sum_{\alpha=1}^M \frac{P_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} = \sum_{\alpha=1}^M \frac{-1}{2m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \tag{3}$$

2. Operador Energía Potencial Electroestática

a) Repulsión Electrón-Electrón

$$\mathcal{W}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (4)$$

b) Repulsión Núcleo-Núcleo

$$\mathcal{W}_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \quad (5)$$

c) Atracción Electrón-Núcleo

$$\mathcal{W}_{en} = \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \quad (6)$$

3. Operadores Externos

a) Energía potencial externa sobre los electrones

$$\mathcal{V}_e = \sum_{i=1}^N v_{ext}^e(\mathbf{r}_i) \quad (7)$$

b) Energía potencial externa sobre los núcleos

$$\mathcal{V}_n = \sum_{\alpha=1}^M v_{ext}^n(\mathbf{R}_\alpha) \quad (8)$$

Se puede ver que debido al término (6), nuestro Hamiltoniano no es separable en electrones y núcleos. Born y Oppenheimer propusieron unas ecuaciones que permiten separar aproximadamente el sistema electrónico y el nuclear. La justificación rigurosa es un problema abierto, pero podemos hacer una pequeña justificación clásica usando el teorema de equipartición de la energía. Según este teorema, todos los grados de libertad de nuestro sistema tienen, en media, contribuciones similares. Si nos fijamos en las energías cinéticas de los electrones y de los núcleos, tenemos que:

$$\frac{1}{2} m_e \langle v_e^2 \rangle \sim \frac{1}{2} m_n \langle v_n^2 \rangle \rightarrow \frac{\langle v_e \rangle}{\langle v_n \rangle} \sim \sqrt{\frac{m_n}{m_e}} \quad (9)$$

Átomo	Numero de nucleones	$\sqrt{\frac{m_n}{m_e}}$
Hidrógeno	1	~ 43
Litio	6	~ 105
Carbono	12	~ 160
Oxígeno	16	~ 172

Se observa que la velocidad de los electrones es mucho mayor que la de los núcleos, y en consecuencia el movimiento se puede describir con dos tipos de escalas temporales, una rápida para los electrones en la que los núcleos están quietos, y otra mucho mas lenta para los núcleos, en la cual los electrones se acomodan instantáneamente y presentan un campo promedio para el movimiento de los núcleos. De esta manera podemos separar el problema en dos partes. Un primer problema para los electrones, con un Hamiltoniano multielectrónico en el cual las posiciones de los electrones sean los grados de libertad del sistema y las posiciones de los núcleos parámetros del Hamiltoniano; y un segundo problema con un Hamiltoniano multinuclear, que dependería de las coordenadas de los núcleos.

En este trabajo nos centraremos únicamente en el problema electrónico. En unidades atómicas (que utilizaremos en lo sucesivo), el Hamiltoniano multielectrónico dentro de la aproximación adiabática, resulta ser de la forma:

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \mathbf{p}_i^2 + \sum_{i=1}^N v_{ext}(\vec{r}_i) + \sum_{i,j;i < j}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (10)$$

El potencial externo sobre los electrones incluye el creado por los núcleos.

Establecido el Hamiltoniano, el problema consiste generalmente en *diagonalizarlo*, es decir, encontrar sus autovalores (energías) y sus autoestados (las funciones de onda). Éstas, las funciones de onda multielectrónicas, pertenecen al producto tensorial de N espacios de Hilbert monoeléctronicos:

$$\mathbf{H}^N = \bigotimes_{i=1}^N \mathbf{H}(i) \quad (11)$$

Además deben ser funciones antisimétricas bajo el intercambio de dos electrones, al ser fermiones idénticos:

$$\Phi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N) = -\Phi(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N). \quad (12)$$

En consecuencia, dos electrones no pueden tener las mismas ordenadas x_i , puesto que su función de ondas sería nula.

3.2. Método de Hartree-Fock

Casi todos los métodos empleados en Química Cuántica para tratar de resolver el problema multielectrónico que acabamos de describir tienen su origen en un método *base*, el método de Hartree-Fock. Dada su importancia, lo describimos aquí someramente para poder compararlo con la DFT, y que ésta aparezca en su contexto. Para simplificar, vamos a verlo aplicado a un átomo multielectrónico. El Hamiltoniano multielectrónico es, para un átomo neutro de número atómico Z:

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_i^Z \nabla_i^2 + \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^Z \frac{1}{r_i} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^{Z-1} \sum_{j=i+1}^Z \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (13)$$

Aquí hemos supuesto que el núcleo es una masa infinita estática en el origen de coordenadas. Vamos a tratar como si fuera un método perturbativo, considerando como perturbación el término de repulsión electrostática de los electrones. Entonces nuestro Hamiltoniano multielectrónico sin perturbar es separable, y tenemos que su solución, la solución de orden cero, es el producto de Z funciones Hidrogenoides. Para sacar mejores funciones de onda aproximadas necesitaríamos variar estas Z funciones de ondas para buscar el mínimo de la energía sin perturbar. Ahora bien, los parámetros a cambiar por el método variacional no los conocemos, además de que al ser el Hamiltoniano multielectrónico no separable su solución no será el producto de funciones de ondas monoeléctronicas. Hartree en 1928 introdujo el método de campo autoconsistente (SCF) como un método alternativo para calcular estos orbitales atómicos. Slater y Fock demostraron posteriormente que el SCF da la mejor función de ondas con la forma de producto de funciones de ondas multielectrónico. Partamos del producto de Z funciones de ondas monoeléctronicas ϕ_i .

$$\Psi = \phi_1(\mathbf{R}_1) \cdot \phi_2(\mathbf{R}_2) \cdot \dots \cdot \phi_Z(\mathbf{R}_Z) \quad (14)$$

Estas funciones de ondas hay que escogerlas respetando el principio de exclusión de Pauli. Para estos orbitales, la densidad de probabilidad del electrón i-ésimo es $|\phi_i(r)|^2$, y es idéntica a su densidad de carga si usamos unidades atómicas. Entonces, el potencial del electrón i-ésimo sobre el primer electrón es:

$$V_{(1,i)} = \int \frac{|\phi_i(r_i)|^2}{|r_i - r_1|} dr_i$$

Y el potencial electroestático total que siente el electrón 1 será

$$V_1 = -\frac{Z}{r_1} + \sum_{i=2}^Z \int \frac{|\phi_i(r_i)|^2}{|r_i - r_1|} dr_i$$

Por lo que puedo obtener una función de ondas nueva para el primer electrón a partir de su Hamiltoniano monoeléctrico a la que llamaremos ϕ'_1 . Ahora supondremos que el electrón 2 se está moviendo sobre una nube de carga electrónica ($|\phi'_1|^2 + |\phi_3|^2 + \dots + |\phi_N|^2$, con la nueva densidad de carga del electrón 1. De esta forma conseguimos una nueva función de ondas para el electrón 2, que la llamamos ϕ'_2 , y continuamos iterativamente hasta que obtenemos una nueva función de ondas:

$$\Psi' = \phi'_1(\mathbf{R}_1) \cdot \phi'_2(\mathbf{R}_2) \cdot \dots \cdot \phi'_Z(\mathbf{R}_Z) \quad (15)$$

Volvemos a realizar el procedimiento de forma iterativa obteniendo Ψ'' , Ψ''' , Ψ^{iv} ... hasta que no haya cambio entre dos iteraciones. En esto consiste el SFC de Hartree. En 1930, Fork y Slater lo completaron con el cálculo de Hartree-Fock que usa determinantes de Slater de funciones de ondas espaciales y de espín para forzar la antisimetrización de la función de ondas multieletrónica. Después se propuso, construir los orbitales de Hartree-Fock como combinación lineal de una base completa de funciones (Normalmente se usan los orbitales de tipo Slater), lo que permite su cómoda implementación computacional.

3.3. Teoría del Funcional Densidad

3.3.1. Matrices densidad

El método de Hartree-Fock, y todas los derivados construidos sobre él, tienen como objeto esencial de cálculo la función de onda multieletrónica. La DFT en cambio utiliza la densidad electrónica, que definiremos en esta sección. Este objeto forma parte de una familia más grande, las “matrices densidad reducidas” (RDMs).

Comenzamos por definir la matriz densidad reducida de orden N (donde N es el número de electrones):

$$\Gamma^N(x_1, \dots, x_N | x'_1, \dots, x'_N) = \Phi(x_1, \dots, x_N)^* \cdot \Phi(x'_1, \dots, x'_N) \quad (16)$$

A partir de ahora con x denotamos las coordenadas espaciales y de espín ($x = (\mathbf{r}, \sigma)$). Se definen entonces las RDMs de orden inferior:

$$\Gamma^p(x_1, x_2, \dots, x_p | x'_1, x'_2, \dots, x'_p) = \binom{N}{p} \int \Phi(x_1, x_2, \dots, x_p, \dots, x_N)^* \cdot \Phi(x'_1, x'_2, \dots, x'_p, x_{p+1}, \dots, x_N) dx_{p+1} \dots dx_N \quad (17)$$

Está claro que a órdenes bajos estos objetos son mucho más pequeños que la función de onda completa. Sin embargo, contienen gran parte de la información del sistema. Por ejemplo, es fácil ver que el valor esperado del Hamiltoniano (la energía), puede obtenerse únicamente sabiendo la diagonal de la RDM de orden 2:

$$\gamma^2(x_1, x_2) = \Gamma^2(x_1, x_2 | x_1, x_2) = \int \Phi(x_1, x_2, \dots, x_N)^* \cdot \Phi(x_1, x_2, \dots, x_N) dx_3 \dots dx_N, \quad (18)$$

y la RDM de orden uno $\Gamma^1(x_1, |x'_1)$. Para verlo, no hay más que escribir los valores esperados término a término del modo siguiente: si dividimos el Hamiltoniano en la forma convencional, $\mathcal{H} = \mathcal{T} + \mathcal{V} + \mathcal{W}$ (término cinético + potencial externo + potencial de interacción):

$$\langle \phi | T | \phi \rangle = -\frac{1}{2} \int dx \nabla^2 \Gamma^1(x_1 | x'_1) \big|_{x'_1=x_1} ,$$

$$\langle \phi | V | \phi \rangle = \int dr v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r})$$

$$\langle \phi | W | \phi \rangle = \int dx_1 \int dx_2 \frac{\gamma^2(x_1, x_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$$

A la diagonal de la RDM de orden uno, sumando las componentes de espín, se la llama, simplemente, densidad electrónica:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \Gamma(\mathbf{r}, \sigma | \mathbf{r}, \sigma) \quad (19)$$

Entonces la energía de nuestro sistema es un funcional exacto y conocido de la matriz densidad de orden 2. Este hecho sugiere un método variacional para encontrar el mínimo de este funcional, y con él, la energía y matriz densidad del estado fundamental: consistiría en buscar en el espacio de funciones de cuatro puntos, $\Gamma^2(x_1, x_2 | x'_1, x'_2)$, aquella que minimice el funcional. Sin embargo, tenemos que restringir la búsqueda a funciones que sean matrices densidad *legítimas*, es decir, que provengan de una función multielectrónica válida. Este es un problema matemático complejo, y actualmente no se conoce que condiciones debe de cumplir estas funciones para ser legítimas en ese sentido (en la literatura se las conoce con el nombre de *N-representables*), por lo que no sabemos como restringir el espacio de búsqueda. En cualquier caso, esta observación sobre la información contenida en las matrices densidad, y su posible uso en un esquema variacional, es el fundamento teórico de la DFT, y en general de las teorías basadas en las RDMs.

3.3.2. DFT. Densidad Electronica

La DFT, en esencia, consiste en utilizar la idea bosquejada anteriormente, utilizando únicamente la parte diagonal de la RDM de orden uno, es decir, la densidad electrónica. En este caso, el problema es el inverso que para la matriz densidad de orden dos, es decir, sabemos como restringirnos al subespacio de densidades electrónicas que sean representación de una función de onda multielectrónica antisimétrica, pero desconocemos la forma que toma el funcional energía $E[n]$. De hecho, no está claro en principio si realmente existe, y si existe, cómo calcularlo o aproximarlos.

La DFT se ocupa en primera instancia de este problema, y una de las formas de hacerlo es el llamado “constrained search formalism”, de M. Levy [9]. Comenzamos por definir el funcional:

$$F[n] = \min_{\phi \rightarrow n} \langle \phi | T + W | \phi \rangle$$

llamado funcional universal, porque no depende del problema concreto que estemos estudiando (es decir, no depende del potencial externo). El mínimo se toma sobre todas las funciones de onda multielectrónicas cuya densidad electrónica es n . Para un sistema concreto de N electrones, definido por su potencial externo:

$$V = \sum_i^N v(\mathbf{r}_i) ,$$

podemos definir el funcional

$$E_v[n(r)] = F[n] + \int dr v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) ,$$

Podemos ahora aplicar el principio variacional: se verifica que el mínimo de este funcional está dado por la energía del estado fundamental del sistema ϵ_0 , y por lo tanto, si ponemos cualquier otra densidad, su valor

será mayor. Asimismo, la densidad del estado fundamental será estacionaria, i.e. su derivada funcional será nula:

$$\begin{aligned}\frac{\delta E_v}{\delta n(\mathbf{r})} &= \frac{\delta F}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \int v(r)n(r)dr = 0 \Rightarrow \\ \frac{\delta F}{\delta n(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) &= 0\end{aligned}\tag{20}$$

A partir de esta ecuación, si fijamos el potencial v , podemos obtener la densidad en el estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$. Pero también podríamos pensar a la inversa: conociendo la densidad en el estado fundamental podríamos extraer un potencial v . Este hecho demuestra que existe una relación uno a uno entre densidades electrónicas en el estado fundamental, y potenciales externos. Este hecho constituye el fundamento teórico de la DFT, y fue demostrado originariamente por P. Hohenberg y W. Kohn, de una manera diferente [5]. Además nos permite establecer la existencia del funcional $v = v[n]$ y, por tanto, la existencia de un funcional $E = E[n]$. Aun así, hay que advertir de que se trata de un teorema de existencia; no es constructivo, y por lo tanto no proporciona una definición analítica u operacional del funcional. Nos falta por lo tanto conocer la manera de aproximar este funcional, y en general, la manera de utilizar este teorema para extraer información relevante sobre el sistema.

Generalmente, esto se ha hecho a través de la *formulación de Kohn-Sham* [7]. Se trata de imaginar un sistema ficticio de electrones no interactuantes (para los cuales el teorema de Hohnberg-Kohn es igualmente válido), con la misma densidad electrónica que el sistema real. Por la relación biunívoca establecida por el teorema de Hohenberg-Kohn, existirá un potencial externo único, asociado a esta densidad electrónica. Este potencial recibe el nombre convencional de *potencial de Kohn-Sham*, y es lógicamente un *funcional* de la densidad electrónica. Dado que es un sistema de electrones no interactuantes, su estado fundamental estará constituido por un único determinante de Slater, compuesto por unos orbitales (*orbitales de Kohn-Sham*), podrán calcularse a partir de ecuaciones de onda monoeléctricas:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s[n_0](\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}).\tag{21}$$

La densidad electrónica del estado fundamental, n_0 , puede obtenerse a partir de los orbitales mediante la fórmula:

$$n_0(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N/2} 2 |\phi_i(\mathbf{r})|^2$$

Hemos asumido un sistema de N electrones, donde N es un número par, y suponemos un espín cero de forma que los orbitales espaciales estarán doblemente ocupados con electrones de espines opuestos.

Ahora bien, la forma del potencial de Kohn-Sham sigue siendo desconocida. Para empezar a aproximarla, consideremos las dos ecuaciones variacionales que surgen de los dos sistemas, el real y el ficticio no interactuante:

$$\frac{\delta F}{\delta n(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) = 0,\tag{22}$$

$$\frac{\delta T_s}{\delta n(\mathbf{r})} + v_s[n](\mathbf{r}) = 0.\tag{23}$$

Si igualamos ahora las Eqs. (22) y (23) podemos despejar este potencial ficticio

$$v_s[n](\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F}{\delta n(\mathbf{r})} - \frac{\delta T_s}{\delta n(\mathbf{r})}$$

Pero nuestro funcional universal estará formado por varias partes, algunas conocidas como la interacción electrostática. Definimos entonces el *funcional de energía de intercambio y correlación* como:

$$E_{xc}[n] = F[n] - U[n] - T_s[n],$$

donde $U[n]$ a su vez es el funcional de la energía de interacción electrostática clásica:

$$U[n] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}.$$

Usando esta definición, llegamos a:

$$v_s[n](\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + v_{xc}[n](\mathbf{r}),$$

donde el primer termino es el potencial debido a los núcleos, el segundo es el termino de potencial debido a la energía de repulsión electrostática (la derivada funcional de U), y el último es el “potencial de intercambio y correlación”. Este último término es desconocido; sirve para acumular en cierto modo todos los efectos no triviales de la interacción electrón-electrón (es decir, todos a excepción del término de interacción electrostática clásica que en realidad es el término más grande). Es la derivada funcional de la energía de intercambio y correlación:

$$v_{xc}[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})}.$$

A lo largo de los años han surgido numerosas propuestas de aproximaciones a este término. De la calidad de estas aproximaciones depende en última instancia la calidad de un cálculo DFT. La primera de estas aproximaciones, la más sencilla, pero igualmente la más importante, es la LDA (“Local density approximation”), que utiliza la energía de intercambio y correlación de un gas de electrones homogéneo como ingrediente esencial (ya que ésta sí puede calcularse exactamente). Da muy buenos resultados en metales (pues los electrones de conducción en ese caso constituyen un gas de electrones bastante homogéneo), y en muchos problemas de estado sólido. Nosotros la usaremos en nuestro proyecto numérico para calcular los parámetros del benceno que necesitaremos para nuestros cálculos.

Para finalizar esta sección, esquematizamos cuál es el proceso a seguir para realizar un cálculo DFT:

1. Resolver los orbitales KS para N electrones no interactuantes.

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s[n_0](\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (24)$$

2. Calcular la densidad electrónica en el estado fundamental para los orbitales de KS

$$n_0(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N/2} 2 |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (25)$$

3. Determinar la energía en el estado fundamental como:

$$E_0[n] = \sum_{i=1}^{N/2} 2\epsilon_i - U[n] + E_{xc}[N] \quad (26)$$

3.3.3. TD-DFT: Dentro del dominio temporal

La DFT, tal y como hemos visto, se centra en el estado fundamental, y en potenciales independientes del tiempo. Para estudiar estados excitados, y problemas dependientes del tiempo, existe una extensión, la TDDFT, cuyo fundamento teórico, fue enunciado originalmente por Runge y Gross [12]. La idea esencial es la misma, y consiste en establecer una relación uno a uno entre densidades electrónicas (en este caso dependientes del tiempo) y potenciales externos.

Debido a la limitación de espacio y tiempo para este trabajo, no incluiremos las demostraciones completas, pero creemos conveniente esquematizar sus los resultados esenciales. Siguiendo a van Leeuwen [12], supongamos un sistema a estudiar de la siguiente forma:

$$\mathcal{H}(t) = \mathcal{T} + \mathcal{W} + \mathcal{V}(t), \quad (27)$$

donde \mathcal{T} es la energía cinética, \mathcal{W} la repulsión electrostática entre los electrones y \mathcal{V} es el potencial externo que perciben los electrones. Supongamos ahora un sistema ficticio:

$$\mathcal{H}'(t) = \mathcal{T} + \mathcal{W}' + \mathcal{V}'(t), \quad (28)$$

pero ahora, \mathcal{W}' es una interacción ficticia entre los electrones (no tiene por qué ser la repulsión electrostática Coulombiana habitual) y \mathcal{V}' es un campo externo ficticio. La pregunta es si, dado un \mathcal{W}' cualquiera, existe un \mathcal{V}' tal que la densidad electrónica de nuestro sistema ficticio es la misma que la de nuestro sistema real. La respuesta es afirmativa, y además, puede demostrarse que no solo existe, sino que es única. De este hecho, se pueden deducir dos consecuencias:

- Si $\mathcal{W}' = \mathcal{W}$, es obvio que $\mathcal{V}' = \mathcal{V}$. Pero no solo eso, al ser el potencial único como en el caso independiente del tiempo, existe una relación única entre el potencial externo y la densidad de electrones. Por lo que, en principio, cualquier propiedad del sistema puede ser escrita como un funcional de la densidad electrónica.
- Ahora, si fijamos $\mathcal{W}' = 0$, tendríamos un sistema de electrones no interactuantes y lo que el teorema nos dice es que existe un potencial externo \mathcal{V}' que nos reproduce la misma densidad electrónica que el sistema interactuante. Este potencial se llama potencial de Kohn-Sham dependiente del tiempo (Time-dependent Kohn-Sham potential) y se denota por $v_{KS}(\mathbf{r}, t)$. De esta forma, tenemos un sistema de electrones no interactuantes cuya evolución se consigue resolviendo la propagación temporal de N electrones independientes, de manera sencilla.

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(\mathbf{r}, t) = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{KS}(\mathbf{r}, t) \right) \phi_i(\mathbf{r}, t) \quad (29)$$

De esta forma, se llega a una situación similar a la que existe en DFT: podemos trabajar con un sistema de electrones no interactuantes. Por supuesto, el problema reside en cómo aproximar el potencial de Kohn-Sham, igual que ocurre en el caso estático.

La TDDFT permite calcular las energías y las densidades electrónicas de los estados excitados. Además, nos permite calcular los elementos de acoplo entre los estados excitados y el fundamental. Estos elementos de acoplo y las energías involucradas son determinantes para cualquier calculo de transición entre niveles y, por tanto, esenciales para cualquier calculo espectroscópico como el que realizaremos en la implementación final. Debido a la limitación de espacio para la presente memoria, no vamos a escribir aquí las ecuaciones concretas que permite calcular las excitaciones electrónicas y sus correspondientes acoplos. Existen varias formas de determinar estas excitaciones; una de ellas fue propuesta por Casida en la Ref. [1], y es la que hemos utilizado en el cálculo que se presenta posteriormente.

3.4. Teoría de control óptimo cuántico (Quantum Optimal Control Theory)

La teoría de control óptimo estudia como optimizar funciones dependientes de la evolución de sistemas dinámicos. En nuestro caso, nos interesa optimizar las poblaciones de los distintos estados de un sistema cuántico. Para ello, el control puede ejercerse a través de un campo electromagnético externo. La función de la QOCT será encontrar los parámetros del campo que maximicen la transición buscada.

La QOCT es en realidad una aplicación de la “optimal control theory” (OCT) al caso cuántico. En un sistema dinámico clásico, supongamos que la función dinámica depende de uno o varios parámetros u , que llamaremos “de control”. Es decir, la ecuación del movimiento puede escribirse como:

$$\dot{y}(t) = f[y(t), u, t]. \quad (30)$$

$$y(t_0) = y_0. \quad (31)$$

Supongamos que nuestro objetivo es maximizar una función del sistema a un tiempo final dato T . Esta función del sistema la llamaremos $O = O[y, u]$, es decir, depende del estado del sistema, y puede ocurrir que dependa también explícitamente de los parámetros u de control. En cualquier caso, depende de ellos implícitamente a través de la evolución del sistema, ya que fijar unos parámetros u implica fijar la evolución: $y(t) = y[u](t)$. En consecuencia, el objetivo es maximizar una función G de los parámetros u :

$$G[u] = O[y[u](T), T]. \quad (32)$$

Para optimizar esta función con eficacia, necesitamos su derivada con respecto al parámetro u :

$$\frac{\partial G}{\partial u} = \frac{\partial O}{\partial y(T)} \frac{\partial y(T)}{\partial u} + \frac{\partial O}{\partial u} \quad (33)$$

Particularizamos ahora este planteamiento general para nuestro caso, que es puramente cuántico. Por tanto, la evolución viene guiada por un Hamiltoniano:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \mathcal{H}(u, t) \Psi, \quad (34)$$

$$\Psi(0) = \Psi_0. \quad (35)$$

O bien, expresado mediante el propagador temporal del sistema:

$$|\Psi(t)\rangle = \mathcal{U}(t, t_0, u) |\Psi(t_0)\rangle, \quad (36)$$

$$|\Psi(0)\rangle = |\Psi_0\rangle. \quad (37)$$

En general (aunque no necesariamente), el objetivo es maximizar el valor de un funcional \mathcal{O} construido como el valor medio de un operador cualquiera a un tiempo T , $\mathcal{O}[\Psi] \equiv \langle \Psi(T) | \mathcal{O}_p | \Psi(T) \rangle$. Para poder usar los algoritmos de maximización con mayor eficacia, necesitamos en la mayoría de los casos conocer el gradiente de la función o del funcional a maximizar.

Vamos a presentar ahora una ecuación para este gradiente. Para ello, vamos a partir de la siguiente ecuación, que se puede hallar en el trabajo de R. Peterson [11], para la derivada del operador evolución en función de un parámetro cualquiera:

$$\frac{\partial}{\partial u} \mathcal{U}(u, t, t_0) = -i \int_{t_0}^t \mathcal{U}^*(u, t, t') \left(\frac{\partial}{\partial u} \mathcal{H}(t') \right) \mathcal{U}(u, t', t_0) dt'. \quad (38)$$

Esta ecuación puede derivarse a través de la definición del operador evolución temporal:

$$\mathcal{U}(u, t, t_0) = T \exp \left(-i \int_{t_0}^t \mathcal{H}(t') dt' \right), \quad (39)$$

donde T nos indica que la exponencial es una “exponencial ordenada en tiempos”. Esto es necesario porque el Hamiltoniano a dos tiempos distintos puede no conmutar.

Necesitamos por lo tanto la derivada de la función

$$G(u) = \mathcal{O}[\Psi[u]]. \quad (40)$$

El gradiente de G puede ahora calcularse usando la ecuación anterior de Peterson:

$$\frac{\partial}{\partial u} G = 2 \cdot \text{Im} \left(\int_{t_0}^T \langle \chi(t') | \frac{\partial}{\partial u} (\mathcal{H}(t')) | \Psi(t') \rangle \right), \quad (41)$$

donde aparece una nueva función de ondas auxiliar χ , que se define mediante su ecuación del movimiento:

$$|\chi(t')\rangle = \mathcal{U}(u, T, t') |\chi(T)\rangle, \quad (42)$$

$$|\chi(T)\rangle = O_p |\Psi(T)\rangle. \quad (43)$$

Llegados a este punto ya sabemos todos los que necesitamos para calcular el gradiente de nuestra función G . Para calcularlo a través de (41) necesitamos conocer $|\psi(t)\rangle$ y $|\chi(t)\rangle \forall t \in (0, T)$. Para ello, simplemente tenemos que resolver las ecuaciones diferenciales que rigen estos dos elementos, que son (36) con la condición inicial (37), y (42) con la condición inicial (43).

4. Resultados: Ejemplo de Aplicación en una transición de dos niveles.

Para aplicar estas herramientas, vamos a plantear un sistema genérico formado por dos estados. El primero, el estado fundamental y, el segundo, un estado excitado de una molécula. Fijamos como origen de energía, la energía del sistema fundamental; y vamos a situar nuestro espécimen en el estado fundamental en el tiempo inicial $t = 0$. En ausencia de campo, nuestro estado $|\Phi\rangle = |0\rangle$ es un auto estado del Hamiltoniano de la molécula aislada \mathcal{H}_0 , y por tanto, no variará a lo largo del tiempo.

Vamos a excitar con un campo electromagnético sinusoidal del tipo $\lambda e^{i\omega t} \mathbf{u}$, donde \mathbf{u} es el vector unitario en la dirección de polarización, que la vamos a tomar como eje z . Si suponemos distinto de cero la componente en esa dirección del momento dipolar, nuestro Hamiltoniano cambia, y el antiguo autoestado del Hamiltoniano $|0\rangle$ deja de serlo. Nuestro nuevo Hamiltoniano es ahora:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{V} = \mathcal{H}_0 + \lambda e^{i\omega t} \mu, \quad (44)$$

donde μ es el observable momento dipolar en la dirección z , que a partir de ahora llamaremos momento dipolar sin especificar su dirección ya que el resto de componentes no intervendrán. En la base de autoestados del Hamiltoniano sin perturbar tomara una forma:

$$\mu = \begin{pmatrix} 0 & \mu_{1,2} \\ \mu_{1,2}^* & 0 \end{pmatrix} \quad (45)$$

Nuestro objetivo es maximizar la probabilidad de transición del estado fundamental al estado excitado, por lo que nuestro observable a maximizar es el proyector sobre el subespacio del primer estado excitado. Llamaremos a nuestro observable \mathcal{P} :

$$\mathcal{P} = |2\rangle \langle 2| = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (46)$$

Los parámetros que podemos cambiar, dando origen a variaciones en la evolución de este sistema, son las propiedades de nuestro campo eléctrico: la amplitud λ y la frecuencia ω . Ahora, nuestro sistema empezará a mezclar los dos autoestados del Hamiltoniano sin perturbar $\Psi(t) = \alpha(t) |1\rangle + \beta(t) |2\rangle$ a lo largo del tiempo. A un tiempo T , medimos la probabilidad de transición, obteniendo el valor:

$$\langle \mathcal{P}(T) \rangle = \langle \Psi(T) | \mathcal{P} | \Psi(T) \rangle = \beta^*(T) \beta(T) \quad (47)$$

Si introducimos nuestro Hamiltoniano (44) en la expresión del gradiente en (41), nos permite encontrar una expresión que en el plano (λ, ω) toma la forma:

$$\left(\frac{\partial}{\partial \lambda}, \frac{\partial}{\partial \omega} \right) \mathcal{P} = 2 \cdot \text{Im} \left(\int_{t_0}^T dt' \langle \chi(t') | e^{i\omega t} \mu | \Psi(t') \rangle, \int_{t_0}^T dt' \langle \chi(t') | i\lambda t e^{i\omega t} \mu | \Psi(t') \rangle \right) \quad (48)$$

En el código desarrollado, dada una diferencia de energías del sistema fundamental y del sistema excitado ΔE y un momento dipolar que los acopla $\mu_{i,j} = \langle i | \mu | j \rangle$, se busca las condiciones en la que la probabilidad de transición al segundo nivel en un tiempo T es máxima. La búsqueda de este máximo, se hace a través de los algoritmos proporcionados por la GSL (GNU Scientific Library) para cálculo de mínimos en varias dimensiones. Para ello, hace uso de nuestra función \mathcal{P} (47) y su gradiente $(\frac{\partial}{\partial \lambda}, \frac{\partial}{\partial \omega}) \mathcal{P}$, que calculamos numéricamente a través de (48).

Para el cálculo del gradiente tenemos que evolucionar la función de ondas $|\Psi(t)\rangle$ desde el tiempo inicial $t=0$ a $t=T$, para poder calcular $|\chi(T)\rangle$ (pues su condición de contorno está dada en el tiempo $t=T$, a partir de $|\psi(T)\rangle$). Entonces, debemos evolucionar hacia atrás para conocer $|\chi(t)\rangle$.

Para resolver estas evoluciones temporales usaremos un algoritmo de propagación temporal de orden cuatro. En nuestro caso, usaremos la “exponential midpoint rule”:

$$|\phi(t + \Delta t)\rangle = \exp(-i\Delta t \mathcal{H}(t + \frac{\Delta t}{2})) |\phi(t)\rangle. \quad (49)$$

Para calcular la exponencial, la desarrollaremos en serie de Taylor:

$$\exp(-i\Delta t \mathcal{H}(t + \frac{\Delta t}{2})) |\phi(t)\rangle = \left(\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-i\Delta t \mathcal{H}(t + \frac{\Delta t}{2}) \right)^n \right) |\phi(t)\rangle \quad (50)$$

Es decir, truncando el desarrollo en los términos de orden 4, calcularemos el operador evolución de la siguiente manera:

$$\mathcal{U}(t + \Delta t, t) \approx \left(\sum_{n=0}^4 \frac{1}{n!} \left(-i\Delta t \mathcal{H}(t + \frac{\Delta t}{2}) \right)^n \right), \quad (51)$$

de forma que la ecuación final que utilizamos es:

$$|\phi(t + \Delta t)\rangle = \left(\sum_{n=0}^4 \frac{1}{n!} \left(-i\Delta t \mathcal{H}(t + \frac{\Delta t}{2}) \right)^n \right) |\phi(t)\rangle + \mathcal{O}((\Delta t)^5)$$

El error de la aproximación es de orden 5 en Δt , por lo que el error completo del cálculo será de orden 4 al integrar a lo largo de la trayectoria.

Además, debemos fijar el tiempo T para el cual vamos a maximizar la transición. Este tiempo está relacionada con las frecuencias del problema: la frecuencia natural del sistema (la diferencia de energías entre

los autoestados), y la frecuencia de oscilación del campo. Vamos a estudiar el problema cerca de la resonancia, por lo que estudiaremos ambas frecuencias son parecidas (de hecho, como veremos, en la solución, deben coincidir). El tiempo total de simulación debe contener varios periodos de esta frecuencia, para que la optimización pueda producirse.

En principio, podríamos guardar en memoria $|\Psi(t)\rangle$ durante la primera evolución y calcular la integral (41) tal como vamos calculado $|\chi(t)\rangle$, pero decidimos volver a calcular las funciones de ondas $|\Psi(t)\rangle$ evolucionando hacia atrás $|\Psi(T)\rangle$ de forma idéntica a lo que realizamos con $|\chi\rangle$. Ello supone un aumento de cálculo (tenemos que evolucionar tres veces una función de ondas, en vez de dos) y un error numérico (debido al error asociado al operador), pero nos permite reducir arbitrariamente Δt sin tener un problema de almacenamiento de memoria.

Hemos escrito un código que trabaja con unidades genéricas (que llamaremos “normalizadas”), es decir, la unidad de energía estará dada por la diferencia de energías entre los dos estados a estudiar, y la unidad de longitud por el momento dipolar del sistema concreto. De esta forma, el programa puede aplicarse a múltiples problemas, simplemente reinterpretando las unidades. La unidad de amplitud de campo eléctrico nos viene fijada por la unidad de momento dipolar, de forma que el múltiplo de ambas nos de como resultado la unidad de energía.

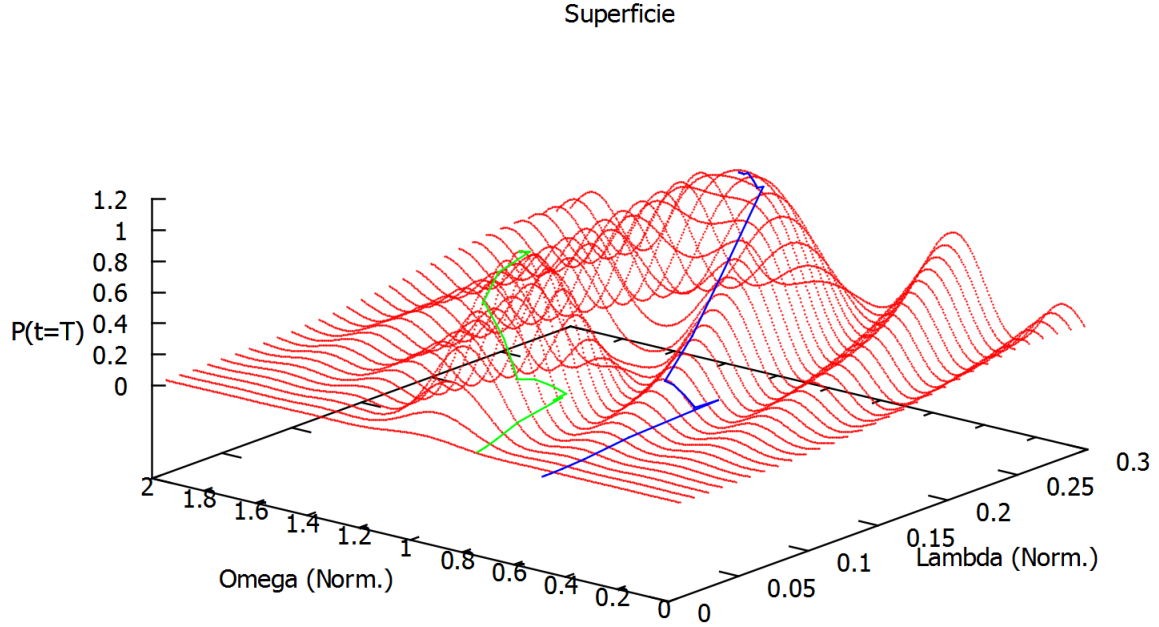


Figura 1: $P(\lambda, \omega)$ para $T=20$ en unidades normalizadas, con dos trayectorias del algoritmo. Las unidades normalizadas para ω son la diferencia de energía entre los dos niveles y para λ es el momento dipolar μ

Vamos a estudiar un caso concreto, por ejemplo la molécula de benceno (C_6H_6). Vamos a disponerla geoméricamente en el plano XY y excitamos con un campo perpendicular a este plano.

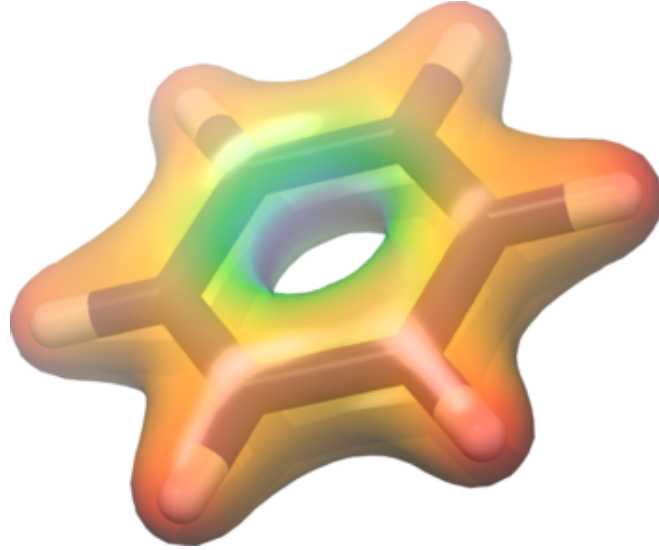


Figura 2: Densidad electronica del benceno (C_6H_6) en el estado fundamental

Hemos usado Octopus [2] para determinar el estado fundamental usando DFT, calculando posteriormente los primeros estados excitados mediante la TDDFT. Encontramos niveles electrónicos situados enérgicamente entre 5 y 25 eV por encima del nivel del estado fundamental. Entre estos niveles, encontramos uno con un fuerte momento dipolar acoplado al estado fundamental en el eje Z. Ésta transición tiene un momento dipolar en el eje z con un valor de $-0,3461$ electrón-Armstrong y una energía de excitación de 6,9228 eV. Además, tanto el estado excitado como el estado fundamental son no degenerados. Por ello, vamos a restringir la dinámica del sistema a esos dos únicos estados, despreciando el resto.

Algunos de los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 1. En ella se ve como nuestro código encuentra dos máximos a intensidades bajas a un tiempo $T=20$ unidades. Uno correspondiente a $\lambda = 0,07854\mu$ y $\lambda = 0,2356\mu$, ambos con $\omega = \Delta E$. Nuestro programa predice entonces transiciones para campos con amplitudes de $\lambda = 0,0272$ y $0,0816$ VÅ y frecuencia $\omega = 6,9228$ eV/ \hbar , que corresponde a una longitud de onda de 179 nm, luz en el ultravioleta. Para hacernos una idea, esta longitud de onda es ligeramente menor a la producida por el láser de ArF a 193 nm. Con estas unidades, el tiempo simulado corresponde a 3,75 femtosegundos que es del orden de magnitud de la duración de algunos láseres pulsados.

Hemos trabajado con un sistema de dos niveles porque podemos validar el código, ya que se puede encontrar en la literatura existe una expresión analítica, llamada “fórmula de Rabi” que relaciona la probabilidad de la transición con el elemento de acoplo y la diferencia de energías. En un principio, la fórmula originaria se aplica a perturbaciones constantes (frecuencia nula), pero esta fórmula se puede extender para perturbaciones armónicas (la demostración, se adjunta en un anexo). La expresión, en unidades atómicas es:

$$\mathcal{P} = \frac{|W_{12}^2|}{|W_{12}^2| + \frac{(\omega - (\Delta E))^2}{4}} \sin^2 \left[\sqrt{|W_{12}^2| + \frac{(\omega - (\Delta E))^2}{4}} \cdot t \right] \quad (52)$$

En esta ecuación, W_{12} corresponde con el elemento fuera de la diagonal, que en nuestro caso hemos denotado $\lambda \cdot \mu_{12}$. Se puede comprobar que coincide completamente con la superficie que hemos mostrado en la Figura 1. Por ello, realmente se podría, por simple inspección, sin tener que realizar la evolución del sistema, localizar los máximos de forma analítica, que resultan ser:

$$\omega = (E_2 - E_1); \quad (53)$$

$$|W_{12}| = \frac{\pi}{2T}(2n + 1); \quad (54)$$

Por lo que el primer máximo lo encontramos para $(\lambda; \omega) = (0,07854; 1)$, que encaja perfectamente con el máximo para la amplitud de campo λ que hemos obtenido mediante los cálculos QOCT.

5. Conclusiones

Aunque en este caso exista una expresión analítica que nos permite validar los resultados, nuestro método de trabajo es más genérico. Podríamos involucrar más niveles sólo aumentando la dimensión de la base de trabajo, además estudiar transiciones de segundo orden cambiando la expresión del momento dipolar para sustituirla por el desarrollo multipolar completo. Así pues, también podríamos fácilmente involucrar campos que no fueran armónicos puros o con forma de pulso, y el método seguiría siendo válido.

No solo eso, este método permite calcular la optimización de cualquier observable cuántico, no sólo los proyectores sobre la base, con la única condición de que conozcamos la expresión de ese observable en la base de estados del sistema en ausencia de campos.

Aunque en esta memoria hemos desarrollado un sistema genérico y, posteriormente, aplicado a un sistema concreto, esto ha sido por razones puramente pedagógicas. Una vez aparentemente validado el código, podríamos realizarlo a la inversa. Es decir, calcular mediante DFT la molécula a estudiar, para después realizar los cambios en la dimensión de trabajo del código para involucrar todos los estados excitados que puedan tener incidencia y optimizar las transiciones objetivo.

Los métodos de cálculos de los electrones en nanoestructuras tienen una gran utilidad en la Química Computacional. Estos métodos permiten hoy en día ahorrar mucho trabajo y dinero en la investigación. Mientras que un laboratorio puede gastar miles de euros en reactivos y semanas para probar la viabilidad de reacciones, un ordenador puede descartarlas en un fin de semana. Gaussian, Octopus y otros paquetes de química computacional son usados a diario como herramienta para predecir reacciones o propiedades de moléculas como su calor específico o sus frecuencias de vibración.

En este trabajo en concreto, hemos estudiado la optimización de procesos de interacción láser-moléculas, que puede complementar los correspondientes experimentos de optimización que hacen numerosos laboratorios. Una aplicación típica es el control de reacciones químicas, es decir, la optimización cuántica puede encontrar láseres capaces de romper una molécula selectivamente por un enlace dada, lo que puede a su vez desencadenar otra serie de reacciones.

Aunque son muy útiles, los resultados calculados en procesos computacionales como el desarrollado en este trabajo, siempre han de ser validarlos con experimentos posteriores. Debido a las aproximaciones que se realizan en los distintos métodos, los resultados pueden no ser correctos al aplicarlos fuera del ordenador, por lo que sólo el experimento posterior puede confirmar los resultados.

6. Bibliografia

Referencias

- [1] CASIDA, M. E., JAMORSKI, C., CASIDA, K. C., AND SALAHUB, D. R. Molecular excitation energies to high-lying bound states from time- dependent density-functional response theory: Characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold. *J. Chem. Phys.* 108 (1998), 4439.
- [2] CASTRO, A., APPEL, H., OLIVEIRA, M., ROZZI, C. A., ANDRADE, X., LORENZEN, F., MARQUES, M. A. L., GROSS, E. K. U., AND RUBIO, A. octopus: a tool for the application of time-dependent density functional theory. *physica status solidi (b)* 243, 11 (2006), 2465–2488.
- [3] DIRAC, P. A. M. Quantum Mechanics of Many-Electron Systems. *Royal Society of London Proceedings Series A* 123 (Apr. 1929), 714–733.
- [4] HEITLER, W., AND LONDON, F. *Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik*. Certain selected classic papers in quantum theory. 1927.
- [5] HOHENBERG, P., AND KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* 136 (Nov 1964), B864–B871.
- [6] KAMMERLANDER, D., CASTRO, A., AND MARQUES, M. A. L. Optimal control of the electronic current density: Application to one- and two-dimensional one-electron systems. *Physical Review a* 83, 4 (APR 22 2011 2011), 043413. PT: J; TC: 0; UT: WOS:000290105800010.
- [7] KOHN, W., AND SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* 140 (Nov 1965), A1133–A1138.
- [8] LENNARD-JONES, J. E. The electronic structure of some diatomic molecules. *Trans. Faraday Soc.* 25 (1929), 668–686.
- [9] LEVY, M. Universal variational functionals of electron densities, first order density matrices, and natural spin orbitals and solution of the v-representability problem. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 76 (1979), 6062–6065.
- [10] MULLIKEN, R., RAMSAY, D., AND HINZE, J. *Selected Papers of Robert S. Mulliken*. University of Chicago Press, 1975.
- [11] PETERSON, R. L. Formal Theory Of Nonlinear Response. *Review Of Modern Physics* 39, 1 (1967), 69–&.
- [12] RUNGE, E., AND GROSS, E. K. U. Density-functional theory for time-dependent systems. *Phys. Rev. Lett.* 52 (Mar 1984), 997–1000.